

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

MicroPatent® MPI Legal Status Report (Single Patent)

1. JP63051479A 19880304 RESIN COMPOSITION FOR COATING COMPOUND

Assignee/Applicant: DAINIPPON INK & CHEMICALS

Inventor(s) : TANAKA HIROO ; OOKA MASATAKA ; YOSHIDA
SADANORI ; KUMADA HAJIME

Priority (No,Kind,Date) : JP19392586 A 19860821 X

Application(No,Kind,Date): JP19392586 A 19860821

IPC: 4C 09D 3/76 A

Language of Document: NotAvailable

Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled composition useful for household electric appliances, having improved pigment dispersibility and weather resistance of coating film extremely improved finish of coating film, by blending a fluoroolefinic polymer of solvent-soluble type with a specific acrylic copolymer in a specified ratio.

CONSTITUTION: (A) A fluoroolefinic polymer of solvent-soluble type is blended with (B) an acrylic polymer containing a basic nitrogen atom and/or phosphorus atom in the weight ratio of the component A/B=30W99.9/0. 1W70 to give a blend, which is optionally mixed with (C) a curing agent and/or a curing catalyst to give the aimed composition. The component B contains (i) 0. 05W99.95wt.% basic nitrogen atom-containing monomer and/or phosphorus atom-containing monomer, (ii) 0W30% copolymerizable unsaturated group- containing resin and (III) 0W99.95% other copolymerizable unsaturated monomer. Preferably the components A and B contain a hydroxyl group.

Legal Status: There is no Legal Status information available for this patent

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-51479

⑪ Int. Cl.

C 09 D 3/76
3/81

識別記号

P F J
P G F

庁内整理番号

7224-4J
7224-4J

⑬ 公開 昭和63年(1988)3月4日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全19頁)

⑭ 発明の名称 塗料用樹脂組成物

⑮ 特 願 昭61-193925

⑯ 出 願 昭61(1986)8月21日

⑰ 発 明 者 田 中 博 夫 大阪府岸和田市天神山町2-10-10
⑱ 発 明 者 大 岡 正 隆 奈良県奈良市登美ヶ丘6-11-4
⑲ 発 明 者 吉 田 貞 徳 大阪府岸和田市春木旭町38-2
⑳ 発 明 者 熊 田 肇 大阪府岸和田市戎町7-25
㉑ 出 願 人 大日本インキ化学工業株式会社 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
㉒ 代 理 人 弁理士 水野 喜夫

明 細 書

1. 発明の名称

塗料用樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1. 必須成分として溶剤可溶型フルオロオレフィン系重合体(A)と塩基性窒素原子及び/又は炭原子を含むアクリル系重合体(B)が重量割合で(A)/(B)=30~99.9/0.1~70なる混合物に、

必要に応じて硬化剤及び/又は硬化触媒を混合してなることを特徴とする塗料用樹脂組成物。

2. アクリル系重合体(B)が、

(i) 塩基性窒素原子含有モノマー及び/又は炭原子含有モノマー…0.05~99.95重量%

(ii) 共重合性不飽和基含有樹脂…0~30重量%

(iii) その他共重合可能な不飽和モノマー…0~99.95重量%

含有するものであることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の塗料用樹脂組成物。

3. フルオロオレフィン系重合体(A)が水酸基

を含有するものであることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の塗料用樹脂組成物。

4. アクリル系重合体(B)が水酸基を含有するものであることを特徴とする特許請求の範囲第1項又は第2項に記載の塗料用樹脂組成物。

5. アクリル系重合体(B)が、

酸無水物基含有モノマーを0.05~75重量%及び/又は共重合性不飽和基含有樹脂を0~30重量%、その他共重合可能な不飽和モノマーを0~99.95含有する重合体に、

活性水素含有の含窒素原子化合物を付加反応せしめたものであることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の塗料用樹脂組成物。

6. アクリル系重合体(B)が、

エポキシ基含有モノマーを0.05~75重量%及び/又は共重合性不飽和基含有樹脂を0~30重量%、その他共重合可能な不飽和モノマーを0~99.95重量%含有する重合体に、

アミン化合物及び/又はアンモニアを付加反応せしめたものであることを特徴とする特許請求

求の範囲第 1 項に記載の塗料用樹脂組成物。

7. アクリル系重合体 (B) が、

エポキシ基含有モノマーを 0.05 ~ 75 重量% 及び/又は共重合性不飽和基含有樹脂を 0 ~ 30 重量%、その他共重合可能な不飽和モノマーを 0 ~ 99.95 重量%含有する重合体に、

炭原子に結合した水酸基を有する化合物を付加反応せしめたものであることを特徴とする特許請求の範囲第 1 項に記載の塗料用樹脂組成物。

8. 共重合性不飽和基含有樹脂が、アクリル系樹脂、アルキド樹脂、ポリエステル樹脂よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種の樹脂であることを特徴とする特許請求の範囲第 2 項、第 4 項、第 5 項、第 6 項、第 7 項のいずれか 1 項に記載の塗料用樹脂組成物。

9. アクリル系重合体 (B) が、n-ブチルメタクリレート、i-ブチルメタクリレート、tert-ブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレートからなる少なくとも 1 種の不飽和モノマーをアクリル系重合体 (B) の全重量

中の 25 ~ 99.95 重量%含むものであることを特徴とする特許請求の範囲第 2 項、第 4 項、第 5 項、第 6 項、第 7 項のいずれか 1 項に記載の塗料用樹脂組成物。

10. 硬化剤がポリイソシアネート化合物であることを特徴とする特許請求の範囲第 1 項に記載の塗料用樹脂組成物。

11. 硬化剤がブロックポリイソシアネート化合物であることを特徴とする特許請求の範囲第 1 項に記載の塗料用樹脂組成物。

12. 硬化剤がアミノプラストであることを特徴とする特許請求の範囲第 1 項に記載の塗料用樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

(発明の目的)

(産業上の利用分野)

本発明は、顔料分散性および塗膜の耐候性に優れた塗料用樹脂組成物に関する。

(従来の技術とその限界)

溶剤可溶型フルオロオレフィン系重合体は特開

昭 57-34107 号、同 59-102961 号および同 59-102962 号公報などに開示されている如く既によく知られているものではあるが、かかる公知の技術に従って塗料化された塗料は、酸化チタンの如き白色系顔料に対する顔料分散性においては比較的良好であるものの、その他の無機顔料、加えて有機顔料に対する顔料分散性は、塗料溶液の凝集や分離などの現象が生ずる難点があつて、満足すべきものであるとはいひ難い。

他方、これら上述した如き欠点を解消すべく特公昭 59-46964 号公報、特開昭 59-41321 号および同 59-51953 号公報などに記載されているような発明においては、重合性二重結合を含有するフッ素樹脂の存在下にビニル単量体を重合せしめるといった形の変性フッ素樹脂が提案されており、こうした変性フッ素樹脂は顔料分散性が良好であるとして扱われてはいるけれども、本発明者らの検証した処では、カーボンブラックの如き無機顔料に対しては比較的良好な顔料分散性を示すものの、有機系の顔料に対しては、十分なる顔料分散性を具備

していないものであることが判明した。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明者らは、前記した如き従来技術における種々の欠点を克服するために鋭意検討した結果、溶剤可溶型フルオロオレフィン系重合体 (A) と塩基性窒素原子及び/又は炭原子を含むアクリル系重合体 (B) が重量割合で (A) / (B) = 30 ~ 99.9 / 0.1 ~ 70 なる混合物に、必要に応じて硬化剤及び/又は硬化触媒を混合してなる塗料用樹脂組成物が無機系のものはもとより有機系の顔料に対しても優れた顔料分散性を示すことを見出し、本発明を完成させるに至った。

(発明の構成)

(問題点を解決するための手段)

本発明を概説すれば、本発明は、必須成分として溶剤可溶型フルオロオレフィン系重合体 (A) と塩基性窒素原子及び/又は炭原子を含むアクリル系重合体 (B) が重量割合で (A) / (B) = 30 ~ 99.9 / 0.1 ~ 70 なる混合物に、必要に応じて硬化剤及び/又は硬化触媒を混合してなる顔料分

液性に優れた塗料用樹脂組成物に関するものである。

以下、本発明の構成について詳しく説明する。

本発明に使用する前記溶剤可溶型フルオロオレフィン系重合体(A)成分は、フルオロオレフィンを必須成分とする重合体であってフルオロオレフィンの単独重合体又は2種以上のフルオロオレフィンの共重合体、もしくはフルオロオレフィンとその他フルオロオレフィンと共重合可能なモノマーとの共重合体を包含するものである。

フルオロオレフィンとしては、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、プロモトリフルオロエチレン、ペンタフルオロプロピレン、ヘキサフルオロプロピレン、またはトリフルオロメチル・トリフルオロビニルエーテル、ペンタフルオロエチル・トリフルオロビニルエーテルもしくは、ヘプタフルオロプロピル・トリフルオロビニルエーテルの如きパーフルオアルキル・パーフルオロビニルエーテルなどが代

表的なものであり、就中、テトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、クロロトリフルオロエチレン、またはヘキサフルオロプロピレンの使用が好ましい。これらのフルオロオレフィン単量体は単独でも2種以上の併用であってもよい。

更にフルオロオレフィン以外の構成モノマーとしては、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、3-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、2-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、3-ヒドロキシブチルビニルエーテル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピルビニルエーテル、5-ヒドロキシペンチルビニルエーテル、6-ヒドロキシヘキシルビニルエーテル等の水酸基を含有するビニルエーテル類；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリプロポキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルトリス(β-メトキシエトキシ)シラン、アリルトリメトキシシラン、トリメトキシシリルエチルビニルエーテル、トリエトキシシリルエチルビニルエーテル、メチ

ルジメトキシシリルエチルビニルエーテル、トリメトキシシリルプロピルビニルエーテル、トリエトキシシリルプロピルビニルエーテル、メチルジメトキシシリルプロピルビニルエーテル、γ-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシランまたはγ-(メタ)アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシランなどの加水分解性シリル基を含有するモノマー；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、tert-ブチルビニルエーテル、n-ペンチルビニルエーテル、n-ヘキシルビニルエーテル、n-オクチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、クロロメチルビニルエーテル、クロロエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテルまたはフェニルエチルビニルエーテルの如きアルキルビニルエーテルもしくは置換アルキルビニルエーテル類；シクロペン

チルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテルまたはメチルシクロヘキシルビニルエーテルの如きシクロアルキルビニルエーテル類；ビニル2, 2-ジメチルプロパノエート、ビニル2, 2-ジメチルブタノエート、ビニル2, 2-ジメチルペンタノエート、ビニル2, 2-ジメチルヘキサノエート、ビニル2, 2-ジメチルプロパノエート、ビニル2-エチル-2-メチルプロパノエート、ビニル2-エチル-2-メチルペンタノエート、ビニル3-クロロ-2, 2-ジメチルプロパノエート、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリル酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、C₉の分岐脂肪族カルボン酸ビニル、C₁₀の分岐脂肪族カルボン酸ビニル、C₁₁の分岐脂肪族カルボン酸ビニル、またはステアリン酸ビニルなどの脂肪族カルボン酸ビニル；シクロヘキサノカルボン酸ビニル、メチルシクロヘキサノカルボン酸ビニル、安息香酸ビニル、p-tert-ブチル安息香酸ビニルの如き環状構造を有するカルボン

特開昭63-51479(4)

酸ビニルエステル類；エチレン、プロピレンもしくはブテン-1の如き α -オレフィン類；塩化ビニルもしくは塩化ビニリデンの如き、フルオロオレフィンを除く各種ハロゲン化オレフィン類；スチレン、 α -メチルスチレンもしくはビニルトルエンの如き芳香族ビニル化合物；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、もしくはシクロヘキシルメタクリレートの如きメタアクリル酸エステル類；メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、シクロヘキシアクリレートの如きアクリル酸エステル類が代表的なものである。

かかるその他の共重合可能な不飽和モノマーのうち、本発明の溶剤可溶型フルオロオレフィン系重合体(A)成分の重合収率を高めるという観点、および当該重合体の有機溶媒に対する溶解性を高めるという観点から、(置換)アルキルビニルエーテル類またはシクロアルキルビニルエーテル類の少なくとも一種を併用することが特に好ましい。又、本発明のフルオロオレフィン系重合体(A)

成分として水酸基を含有したものをを用い、かつ該水酸基と反応性を有する硬化剤と組合わせて使用することが耐候性、耐溶剤性などの観点から好ましい。

このような水酸基を含有した溶剤可溶型フルオロオレフィン系重合体の市販品の例としては、旭硝子製のリミフロン、LF-100、LF-200、LF-300、LF-302、LF-400、LF-700などが挙げられる。

前記した各不飽和モノマー成分から本発明の溶剤可溶型フルオロオレフィン系重合体(A)成分を調製するに際して、耐候性などの観点からフルオロオレフィンモノマーの使用量は全不飽和モノマー中の10~70重量%、好ましくは20~60重量%に管理される。

前記した各不飽和モノマー成分を用いて溶剤可溶型フルオロオレフィン系重合体(A)成分を調製するには、ラジカル重合開始剤の存在下で、塊状重合、溶液(加圧)重合、懸濁重合または乳化重合などの公知の重合方法を適用できるが、溶液

重合法によるのが最も簡便である。

その際用いられるラジカル重合開始剤としては、アセチルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイド、tert-ブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、tert-ブチルパーオキシオクトエート、tert-ブチルパーオキシアセテート、tert-ブチルパーオキシビバレーートの如きパーオキサイド類；アゾビスイソブチロニトリルまたはアゾビスイソバロニトリルの如きアゾ系化合物などが代表的なものとして挙げられる。

また重合時に用いられる溶剤としては、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、n-ヘキサン、オクタンの如き炭化水素系；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテートの如きエステル系；アセト

ン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン、シクロヘキサノンの如きケトン系；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンの如きアミド系；またはメタノール、エタノール、n-プロパノール、iso-プロパノール、n-ブタノール、iso-ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、エチレングリコールモノアルキルエーテルの如きアルコール系溶剤、あるいは、これらの混合物などが代表的なものとして挙げられる。しかしながら、これら溶剤のうち、本発明になる塗料用樹脂組成物に任意成分として用いられる後述の硬化剤成分がポリイソシアネート化合物もしくはブロックポリイソシアネート化合物である場合、アルコール系溶剤の使用は避けるべきである。

本発明になる溶剤可溶型フルオロオレフィン系重合体(A)成分として、水酸基を含有しかつ分子量の高い溶剤可溶型フルオロオレフィン系重合体(A)成分を得ようとする場合には、重合時の

ゲル化を防止する目的で公知慣用のアミン類、2, 2, 6, 6-テトラ置換ピペリジン化合物もしくは1, 2, 2, 6, 6-ペンタ置換ピペリジン化合物を添加することが好ましい。また、分子量調節剤としてラウリルメルカプタン、オクチルメルカプタン、2-メルカプトエタノールまたは α -メチルスチレン・ダイマーの如き各種の連鎖移動剤をも使用することができる。

重合反応にさいして、その反応温度としては $-20 \sim 130^{\circ}\text{C}$ なる範囲内が適当であるし、また反応圧力としては $1 \sim 100\text{Kg}/\text{cm}^2$ 、好ましくは $5 \sim 60\text{Kg}/\text{cm}^2$ なる範囲内が適当である。このようにして得られる溶剤可溶型フルオロオレフィン系重合体(A)成分の数平均分子量としては耐候性、塗装作業性の観点から1,000 \sim 100,000なる範囲内が好ましい。

次に前記したアクリル系重合体(B)成分について説明する。

本発明における前記したアクリル系重合体(B)成分の重要な点は、優れた顔料分散性を付与する

ために塩基性窒素原子及び／又は燐原子を必須的に含有していることである。

本発明で使用するアクリル系重合体(B)成分は、

(i) 前記した如く塩基性窒素原子及び／又は燐原子を必須的に含有するものであるが、

その他、アクリル系重合体(B)成分は任意成分として、

(ii) 共重合性不飽和基含有樹脂あるいは、

(iii) その他共重合可能な不飽和モノマーを含むものである。

以下、本発明で使用するアクリル系重合体(B)成分の調製法について説明する。

アクリル系重合体(B)成分に塩基性窒素原子を含有せしめる方法としては、

① 塩基性窒素原子含有モノマーと共重合性不飽和基含有樹脂及び／又はその他共重合可能な不飽和モノマーを重合する方法、

② 特開昭59-56423号、特開昭60-188407号及び特開昭60-188417号公報に開示されている如く、

該無水物基含有モノマーと共重合性不飽和基含有樹脂及び／又はその他共重合可能な不飽和モノマーの重合体に、活性水系を含有する含窒素原子化合物を付加反応せしめる方法、

③ 米国特許2,949,445号明細書に開示されている如く、エポキシ基含有モノマーと共重合性不飽和基含有樹脂及び／又はその他共重合可能な不飽和モノマーの重合体に、アミン化合物及び／又はアンモニアを付加反応せしめる方法、等がある。

またアクリル系重合体(B)成分に燐原子を含有せしめる方法としては、

④ 燐原子含有モノマーと共重合性不飽和基含有樹脂及び／又はその他共重合可能な不飽和モノマーを重合する方法、

⑤ エポキシ基含有モノマーと共重合性不飽和基含有樹脂及び／又はその他共重合可能な不飽和モノマーの重合体に、燐原子に結合した水酸基を有する化合物を付加反応せしめる方法、などがあり、

⑥ 更に、水酸基含有モノマーと共重合性不飽

和基含有樹脂及び／又はその他共重合可能な不飽和モノマーの重合体に5酸化燐を付加反応せしめる方法も可能である。

アクリル系重合体(B)成分は、塩基性窒素原子及び燐原子を両方含有したものでよいし、それぞれ別個に含有する重合体を混合したものでよい。

次に、前記した① \sim ⑥の方法について更に詳しく説明する。

● アクリル系重合体(B)成分を①の方法により調製する方法。

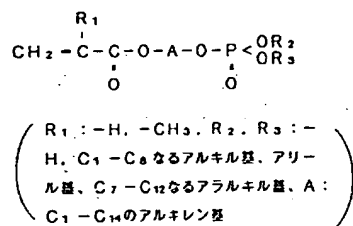
この方法で使用する塩基性窒素原子含有モノマーとしては、N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミドもしくはN-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミドなどのアミノ基含有アミド系不飽和モノマー類；ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレートなどのジアルキ

特開昭63-51479(6)

ルアミノアルキル(メタ)アクリレート類;あるいは、 α -ブチルアミノエチル(メタ)アクリレート、 α -ブチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、アジリジニルエチル(メタ)アクリレート、ピロリジニルエチル(メタ)アクリレートまたはピペリジニルエチル(メタ)アクリレートなどがある。

● アクリル系重合体(B)成分を④の方法により調製する方法。

この方法で使用する環原子含有モノマーとしては、一般式



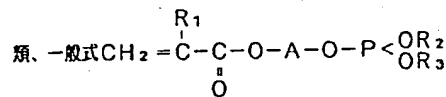
で示されるジアルキル((メタ)アクリロイロキシアルキル)ホスフェート類もしくは(メタ)ア

得られるアクリル系重合体(B)成分に対してさらにハイレベルの顔料分散性の向上を期待する場合に使用される。

前記した共重合性不飽和基含有樹脂としては、不飽和モノマー類と共重合性の不飽和結合を有する油又は脂肪酸で変性されたいわゆるアルキド樹脂、又は不飽和モノマー類と共重合性のある不飽和結合を有する不飽和基含有ポリエステル樹脂あるいは不飽和モノマー類と共重合性のある不飽和結合を有するアクリル系樹脂などが好ましい。

そのような不飽和基含有ポリエステルとしては特公昭45-22011号、同46-20502号、同44-7134号、特開昭48-78233号、同50-58123号などで知られている様に共重合性不飽和基を有する原料成分を必須として、他の原料成分と反応させて得られる樹脂骨格中に共重合性不飽和基を保有せしめたもの、あるいは特公昭49-47916号、同50-6223号などの様にまず共重合性不飽和基をもたない飽和ポリエステル中を得たのち、その飽和ポリエステルに存在する水酸基又はカルボキシル基などの官能基と

クリロイルオキシアルキルアシッドホスフェート



($\text{R}_1 \sim \text{R}_3$, A:前掲)で示されるジアルキル((メタ)アクリロイロキシアルキル)ホスファイト類もしくは(メタ)アクリロイロキシアルキルアシッドホスファイト類などが挙げられ、さらには上記(メタ)アクリロイロキシアルキルアシッドホスフェート類、又はアシッドホスファイト類のアルキレンオキシド付加物、グリシジル(メタ)アクリレートやメチルグリシジル(メタ)アクリレートなどエポキシ基含有ビニル系モノマーとリン酸又は亜リン酸あるいはこれらの酸性エステル類とのエステル化物、3-クロロ-2-アシッドホスホキシプロピル(メタ)アクリレートなどがある。

アクリル系重合体(B)成分を前記①又は④の方法により調製するに際して、共重合性不飽和基含有樹脂は必要に応じて使用されるものであり、

か、さらにジエポキシ化合物を反応させてエポキシ基を導入し、それらの官能基と反応性を有する官能基とビニル基をもった化合物、例えば、(メタ)アクリル酸クロライドのように酸クロライド基とビニル基を有するもの、グリシジル(メタ)アクリレートなどのエポキシ基とビニル基を有するもの、ビニルメトキシシラン、(メタ)アクリロキシエチルトリメトキシシランなどのアルコキシシランール基とビニル基を有するもの、無水マレン酸、テトラヒドロ無水フタル酸などの酸無水基とビニル基を有するもの、フマル酸、(メタ)アクリル酸などのカルボキシル基とビニル基を有するもの、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートへキサメチレンジイソシアネート等モル付加物、イソシアネートエチルメタクリレートなどのイソシアネート基とビニル基を有するものなどのビニル系モノマーを飽和ポリエステルに付加させてえられるものなどがある。

また、前記した不飽和モノマー類と共重合性のある不飽和結合を有するアクリル系樹脂としては、

予め、水酸基、カルボキシル基、エポキシ基などの官能基を有する不飽和モノマーを必須成分として共重合を行ない、これらの官能基を有するアクリル系共重合体に前記した飽和ポリエステルに共重合性不飽和基を導入したのと同様に、アクリル系樹脂中に含有される官能基との反応性を有する官能基とビニル基をもった化合物、例えば、(メタ)アクリル酸クロライドのような酸クロライド基とビニル基を有するもの、グリシジル(メタ)アクリレートなどのエポキシ基とビニル基を有するもの、ビニルメトキシシラン、(メタ)アクリロキシエチルトリメトキシシランなどのアルコキシシランール基とビニル基を有するもの、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸などの酸無水基とビニル基を有するもの、フマル酸、(メタ)アクリル酸などのカルボキシル基とビニル基を有するもの、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート〜ヘキサメチレンジイソシアネート等モル付加物、イソシアネートエチルメタクリレートなどのイソシアネート基とビニル基を有するもの

リエステル樹脂は、オクチル酸、ウラリル酸、ステアリン酸もしくは「パーサティック酸」(シェル社製の合成脂肪酸)の如き飽和脂肪酸；オレイン酸、リノール酸、リノレイン酸、エリオステアリン酸もしくはリシノール酸の如き不飽和脂肪酸；「バモリン 200もしくは300」(米国ハーキュレス社製の合成乾性油脂脂肪酸)、支那桐油(脂肪酸)、あまに油(脂肪酸)、脱水ひまし油(脂肪酸)、トール油(脂肪酸)もしくは綿実油(脂肪酸)、大豆油(脂肪酸)、オリーブ油(脂肪酸)、サフラワー油(脂肪酸)、ひまし油(脂肪酸)もしくは米糠油(脂肪酸)の如き(半)乾性油(脂肪酸)；または水添やし油脂脂肪酸、やし油脂肪酸もしくはバーム油脂肪酸の如き不乾性油(脂肪酸)などの油又は脂肪酸から選ばれる1種または2種以上の混合物を使用して、或は使用しないでエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチメロールプロパン、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサジオール、1, 2, 6-ヘキサントリール、ベ

などの不飽和モノマーをアクリル系樹脂に付加させてえられるものなどがある。これらの共重合性不飽和基含有樹脂は、変性物の顔料分散性がよくなることが知られている(例えば、特開昭 50-58123号、同 57-202354号) $\overline{M_w}/\overline{M_n} = 2 \sim 25$ の範囲内にあるように、本発明になるアクリル系重合体(B)成分の $\overline{M_w}/\overline{M_n}$ 比を調節するために使用するのが主目的であり、場合によってはその樹脂組成、分子量、使用量などによりさらに乾燥性なども向上させることができる。

そして前記した共重合性不飽和基含有樹脂を使用する場合の使用量は、えられる溶剤可溶形フルオロオレフィン系重合体(A)成分とアクリル系重合体(B)成分との相溶性の観点からアクリル系重合体(B)成分の全重量の30重量%以下、好ましくは 0.1~20重量%である。

次に前記した共重合性不飽和基含有樹脂としての共重合可能なアルキド樹脂及び不飽和基含有ポリエステル樹脂について具体的に説明する。

このような、アルキド樹脂及び不飽和基含有ポ

ンタエリスリトールまたはソルビトールの如き多価アルコールの1種または2種以上と、安息香酸、p-tert-ブチル安息香酸、(無水)フタル酸、ヘキサヒドロ(無水)フタル酸、テトラヒドロ(無水)フタル酸、テトラクロロ(無水)フタル酸、ヘキサクロロ(無水)フタル酸、テトラプロモ(無水)フタル酸、トリメリット酸、「ハイミック酸」、(無水)こはく酸、(無水)マレイン酸、フマル酸、(無水)イタコン酸、アジピン酸、セバチン酸またはしゅう酸などのカルボン酸の1種または2種以上とを常法により、さらに必要に応じて、「カーデュラE」などの脂肪酸のグリシジルエステルのようなモノエポキシ化合物、「エビクロン 200もしくは400」「エビコート 828もしくは1061」のようなポリエポキシ化合物、あるいはトリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホレンジイソシアネートもしくは4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)などのジイソシアネート類、これらのジイソシアネート類と上記多価アルコール

や水との付加反応により得られるポリイソシアネート類、またはジイソシアネート類同士の(共)重合により得られるイソシアヌル環を有するポリイソシアネート類の1種または2種以上で前記多価アルコールやカルボン酸の一部を置き換えて、常法により反応させて得られるようなものが適当である。

又前記した共重合性不飽和基含有樹脂として用いられる共重合可能な不飽和基含有のアクリル系樹脂としては、後述するアクリル系重合体(B)成分の調製に際して使用した不飽和モノマー類の中から所望の官能基を有する不飽和モノマーを必須成分として所望のモノマー組成にて常法により共重合させて得られるようなものが適当である。

本発明においては、アクリル系重合体(B)成分は、前記①又は④の方法により塩基性窒素原子及び/又は燐原子含有モノマー 0.05 ~ 99.95 重量%、共重合性不飽和基含有樹脂 0 ~ 30 重量%以外に、その他の共重合可能な不飽和モノマーを 0 ~ 99.95 重量%使用して、調製されるものである。

2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、ジプロモプロピル(メタ)アクリレートまたはアルコキシアルキル(メタ)アクリレートの如き(メタ)アクリレート類；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ジ-2-ヒドロキシエチルフマレート、モノ-2-ヒドロキシエチルモノブチルフマレートまたはポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレートの如き α 、 β -不飽和カルボン酸ヒドロアルキルエステル類とマレイン酸、こはく酸、フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ベンゼントリカルボン酸、ベンゼンテトラカルボン酸、「ハイミック

前記共重合可能な不飽和モノマーとして、*n*-ブチルメタクリレート、*i*so-ブチルメタクリレート、*tert*-ブチルメタクリレート及びシクロヘキシルメタクリレートからなる群から選ばれた少なくとも1種のアクリル系不飽和モノマーをアクリル系重合体(B)成分の全重量中の25~99.95重量%、好ましくは30~99.95重量%含むことがフルオロオレフィン系重合体(A)との相溶性の観点から好ましい。

前記した*n*-ブチルメタクリレート、*i*so-ブチルメタクリレート、*tert*-ブチルメタクリレート及びシクロヘキシルメタクリレート以外のその他の共重合可能な不飽和モノマーとしては、たとえばスチレン、 α -メチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、ビニルトルエンなどの芳香族系ビニルモノマー；メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、*n*-プロピル(メタ)アクリレート、*i*so-プロピル(メタ)アクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*i*so-ブチルアクリレート、*tert*-ブチルアクリレート、

酸」(日立化成工業株式会社製)、テトラクロルフタル酸もしくはドデシニルこはく酸の如きポリカルボン酸の無水物との付加物；ビニルエトキシシラン、 α -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランなどのシリコン系モノマー類；グリシジル(メタ)アクリレート、(β -メチル)グリシジル(メタ)アクリレート、(メタ)アリルグリシジルエーテルなどのエポキシ基含有モノマー；無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水トリメリット酸のビニルエステルなどの酸無水物基含有モノマー；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ジ-2-ヒドロキシエチルフマレート、モノ-2-ヒドロキシエチルモノブチルフマレートまたは、ポリプロピレングリコールあるいは

ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ブタクセルFM、FAモノマー(ダイセル化学製、カプロラクトン付加モノマー)の如き α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステル類あるいはこれらと ϵ -カプロラクトンとの付加物などの水酸基含有モノマー、フマル酸もしくはイタコン酸の如き不飽和ジカルボン酸と1価アルコールとのジエステル類；酢酸ビニル、安息香酸ビニル、「ベオバ」(シェル社製のビニルエステル)の如きビニルエステル類；「ビスコート8F、8FM、17FM、3Fもしくは3FM」(大阪有機化学製)の含フッ素系アクリルモノマー、パーフルオロシクロヘキシル(メタ)アクリレート、ジーパーフルオロシクロヘキシルフマレートまたはN-*i*-ソープロビルパーフルオロオクタンスルホンアミドエチル(メタ)アクリレートの如き(パー)フルオロアルキル基含有のビニルエステル類、ビニルエーテル類、(メタ)アクリレート類もしくは不飽和ポリカルボン酸エステル類などの含フッ素重合性化合物；

ニン、キシレン、ソルベッソ 100、150(シェル石油化学製)、スワゾール1000、1500(丸普石油製)などの芳香族系炭化水素類、*n*-ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ミネラルスピリット、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、LAWS(シェル石油化学製)などの脂肪族系あるいは脂環族系炭化水素類、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、*i*-ソープタノール、エチルセロソルブ、ブチルマロソルブなどのアルコール類、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、セロソルブアセテート、3-メトキシブチルアセテートなどのエステル系溶剤類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶剤などが使用される。なお、後述する硬化剤としてポリイソシアネート類を使用する場合には、アルコール系溶剤を使用することが出来ないのは、いうまでもない。このようにして得られるアクリル系重合体(B)成分の数平均分子量としては、耐候性、塗装作業性などの観点から5,000から200,000な

あるいは(メタ)アクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデンなどのオレフィン類などの官能基をもたないビニル系モノマー類がある。

上記のその他の共重合可能な不飽和モノマーは、塗装作業性、耐候性などの塗膜性能などの観点から各モノマー成分の使用量と組み合わせを決定すればよい。

アクリル系重合体(B)成分を①又は④の方法により調製する方法としては、塩基性窒素原子含有モノマー、燐原子含有モノマー、その他の共重合可能な不飽和モノマー、共重合性不飽和基含有樹脂を用いて公知慣用の共重合反応法、又はグラフト共重合反応法を駆使して遂行できるものであり、そのさいアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、ベンゾイルパーオキシド(BPO)、*t*-ブチルパーベンゾエート(TBPB)、*t*-ブチルハイドロパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド(DTBP)、クメンハイドロパーオキシド(CHP)などのラジカル発生重合触媒を単独又は数種類を混合して使用する。また、その際、使用する溶剤としてはトル

エン範囲が好ましい。

● 次にアクリル系重合体(B)成分を前記した②の方法により調製する方法について説明する。

アクリル系重合体(B)成分を②の方法により調製するに際して使用する酸無水物基含有モノマーとしては、前記の酸無水物基含有モノマーが使用できる。その使用量は0.05～75重量%であり、好ましくは0.05～50重量%である。

又必要に応じて使用される共重合性不飽和基含有樹脂は前記の①又は④の調製の際に用いたものと同じのもので使用できる。その使用量はアクリル系重合体(B)成分の全重量中の30重量%以下である。その他の共重合可能な不飽和モノマーとしては、前記の①又は④の調製の際に用いた不飽和モノマーのうち、酸無水物基と反応するもの以外のものが使用できる。該共重合可能な不飽和モノマーとしては、*n*-ブチルメタクリレート、*i*-ソープチルメタクリレート、*tert*-ブチルメタクリレート及びシクロヘキシルメタクリレートからなる群から選ばれた少なくとも1種の不飽和

モノマーをアクリル系重合体(B)成分の全重量中の25~99.95重量%、好ましくは30~99.95重量%含むことがフルオロオレフィン系重合体(A)成分との相溶性の観点から好ましい。

又②の方法で用いる活性水素を含有する含窒素原子化合物としては、N、N-ジメチルエチレンジアミン、N、N-ジエチルエチレンジアミン、N、N-ジプロピルエチレンジアミンの如きN、N-ジアルキルエチレンジアミン類；N、N-ジメチル-1,3-プロピレンジアミン、N、N-ジエチル-1,3-プロピレンジアミン、N、N-ジプロピル-1,3-プロピレンジアミンの如きN、N-ジアルキル-1,3-プロピレンジアミン類；N、N-ジメチル-1,4-テトラメチレンジアミン、N、N-ジエチル-1,4-テトラメチレンジアミン、N、N-ジプロピル-1,4-テトラメチレンジアミンの如きN、N-ジアルキル-1,4-テトラメチレンジアミン類；N、N-ジメチル-1,6-ヘキサメチレンジアミン、N、N-ジエチル-1,6-ヘキサメチレンジア

ミン、N、N-ジプロピル-1,6-ヘキサメチレンジアミンの如きN、N-ジアルキル-1,6-ヘキサメチレンジアミン類；N-(2-アミノエチル)モルホリン、N-(3-アミノプロピル)モルホリン、N-(4-アミノブチル)モルホリン、N-(6-アミノヘキシル)モルホリンの如きN-アミノアルキルモルホリン類；N-(2-アミノエチル)ピロリジン、N-(3-アミノプロピル)ピロリジンの如きN-アミノアルキルピロリジン類；N-(2-アミノエチル)ピペリジン、N-(3-アミノプロピル)ピペリジン類；またはジメチルアミノエタノール、ジエチルアミノエタノール、ジメチルアミノブタノール、ジエチルアミノブタノール、ジメチルアミノヘキサノール、ジエチルアミノヘキサノールの如き3級アミノ基を含有するアミノアルコール類等がある。

酸無水物基含有モノマーと共重合性不飽和基含有樹脂及び/又はその他共重合可能な不飽和モノマーとの重合体は、前記①又は④の方法と同一の方法で得ることができる。このようにして調製さ

れた重合体中の酸無水物基に、前記活性水素を含有する含窒素原子化合物を付加反応させる際、活性水素を含有する含窒素原子化合物の活性水素基/酸無水物基の当量比が0.1~1となる様な比率で反応させるのが好ましい。

このようにして得られるアクリル系重合体(B)成分の数平均分子量としては、耐候性、塗装作業性などの観点から5,000~200,000なる範囲内が好ましい。

● アクリル系重合体(B)成分を前記した③の方法により調製する方法。

アクリル系重合体(B)成分を③の方法により調製するに際して使用するエポキシ基含有モノマーとしては、前記エポキシ基含有モノマーが使用できる。その使用量は0.05~75重量%であり好ましくは0.05~50重量%である。

又、必要に応じて使用される共重合性不飽和基含有樹脂は、前記①又は④の調製の際に用いたものと同じのものが使用できる。その使用量は、アクリル系重合体(B)成分の全重量中の30重量%

以下である。

その他の共重合可能な不飽和モノマーとしては前記の①又は④の調製の際に用いた不飽和モノマーのうち、エポキシ基と反応するもの以外のものが使用できる。該共重合可能な不飽和モノマーとしては、n-ブチルメタクリレート、i s o-ブチルメタクリレート、tert-ブチルメタクリレート及びシクロヘキシルメタクリレートからなる群から選ばれた少なくとも1種の不飽和モノマーをアクリル系重合体(B)成分の全重量中の25~99.95重量%、好ましくは30~99.95重量%含むことが、フルオロオレフィン系重合体(A)との相溶性の観点から好ましい。

エポキシ基含有モノマーと、共重合性不飽和基含有樹脂及び/又はその他共重合可能な不飽和モノマーとの重合体は、前記①又は④と同一の方法で得ることができる。

エポキシ基含有重合体に付加反応せしめるアミン化合物としては、tert-ブチルアミン、エタノールアミン、エチルアミン、tert-オクチルアミ

ン、ジエタノールアミン、ジメチルアミン、メチルエチルアミン等がある。

エポキシ基に付加反応させる際、エポキシ基1当量に対して1級アミノ基又は2級アミノ基が0.8当量以上となる様な割合で、またアンモニアが0.8モル以上となる様な割合で反応させるのが好ましい。

このようにして得られるアクリル系重合体(B)成分の数平均分子量としては耐候性、塗装作業性などの観点から5,000~200,000なる範囲内が好ましい。

● アクリル系重合体(B)成分を前記した⑤の方法により調製する方法。

アクリル系重合体(B)成分を⑤の方法により調製するに際して使用するエポキシ基含有モノマーとしては、前記エポキシ基含有モノマーが使用できる。その使用量は0.05~75重量%であり、好ましくは0.05~50重量%である。

又、必要に応じて使用される共重合性不飽和基含有樹脂は、前記①又は④の調製の際に用いたも

のと同一のものが使用できる。その使用量は、アクリル系重合体(B)成分の全重量中の30重量%以下である。

その他の共重合可能な不飽和モノマーとしては、前記①又は④の調製の際に用いた不飽和モノマーのうち、エポキシ基と反応するもの以外のものが使用できる。該共重合可能な不飽和モノマーとしては、n-ブチルメタクリレート、i s o -ブチルメタクリレート、tert-ブチルメタクリレート及びシクロヘキシルメタクリレートからなる群から選ばれた少なくとも1種の不飽和モノマーをアクリル系重合体(B)成分の全重量中の25~99.95重量%、好ましくは30~99.95重量%含むことがフルオロオレフィン系重合体(A)との相溶性の観点から好ましい。

エポキシ基含有モノマーと、共重合性不飽和基含有樹脂及び/又はその他共重合可能な不飽和モノマーとの重合体は、前記①又は④と同一の方法で得るとができる。

エポキシ基含有重合体に付加反応せしめる燐原

子に結合した水酸基を有する化合物としては、燐酸もしくはそのエステル類、ポリ燐酸、亜燐酸もしくはそのエステル類、ホスホン酸もしくはそのエステルなどが代表的なものである。

そして前記ホスホン酸の具体例としてはフェニルホスホン酸、D-メチルフェニルホスホン酸、メチルホスホン酸、エチルホスホン酸、ブチルホスホン酸、オクチルホスホン酸、シクロヘキシルホスホン酸、ベンジルホスホン酸などがある。前記各種酸類のエステルとしては、燐酸モノメチル、燐酸モノエチル、燐酸モノプロピル、燐酸モノブチル、燐酸モノオクチル、燐酸モノベンチル、燐酸モノヘキシル、燐酸モノラウリル、燐酸モノシクロヘキシル、燐酸モノベンジル、燐酸モノフェニル、燐酸モノメタクリロイルオキシエチル、燐酸モノアクリロイルオキシエチル、燐酸ジメチル、燐酸ジエチル、燐酸ジプロピル、燐酸ジブチル、燐酸ジベンチル、燐酸ジヘキシル、燐酸ジオクチル、燐酸ジラウリル、燐酸ジシクロヘキシル、燐酸ジベンジル、燐酸ジフェニル、燐酸ジメタクリ

ロイルオキシエチル、燐酸ジアクリロイルオキシエチル、亜燐酸モノメチル、亜燐酸モノエチル、亜燐酸モノプロピル、亜燐酸モノブチル、亜燐酸モノベンチル、亜燐酸モノヘキシル、亜燐酸モノオクチル、亜燐酸モノラウリル、亜燐酸モノシクロヘキシル、亜燐酸モノベンジル、亜燐酸モノフェニル、亜燐酸モノメタクリロイルオキシエチル、亜燐酸モノアクリロイルオキシエチル、フェニルホスホン酸モノメチル、フェニルホスホン酸モノエチル、フェニルホスホン酸モノプロピル、フェニルホスホン酸モノブチル、フェニルホスホン酸モノベンチル、フェニルホスホン酸モノヘキシル、フェニルホスホン酸モノオクチル、フェニルホスホン酸モノラウリル、フェニルホスホン酸モノシクロヘキシル、フェニルホスホン酸モノベンジル、フェニルホスホン酸モノフェニル、D-メチルフェニルホスホン酸モノメチル、D-メチルフェニルホスホン酸モノエチル、D-メチルフェニルホスホン酸モノブチル、D-メチルフェニルホスホン酸モノヘキシル、D-メチルフェニルホスホン

酸モノラウリル、p-メチルフェニルホスホン酸モノフェニル、p-チルホスホン酸モノメチル、p-チルホスホン酸モノブチル、p-チルホスホン酸モノオクチル、p-チルホスホン酸モノフェニル、ベンジルホスホン酸モノブチル、ベンジルホスホン酸モノオクチル、ベンジルホスホン酸モノフェニルなどがある。また、前記した如き分子中に1個の(メタ)アクリロイルオキシ基を含有する燐酸エステルもしくは亜燐酸エステルの(共)重合体、さらに前記した如き燐酸、亜燐酸、ホスホン酸類、燐酸モノエステル類などの1分子中に2個以上の燐に結合した水酸基を含有する化合物とモノエポキシ化合物もしくはポリエポキシ化合物を反応せしめて得られるP-OH基を有する2-ヒドロキシアルキルエステル類も使用することができる。

エポキシ基に上記の燐原子に結合した水酸基を有する化合物を付加反応せしめる際、エポキシ基に対する燐原子の当量比は燐原子に結合した水酸基の数により異なるが、概ね 0.1 ~ 1.0 の範囲が好ましい。

n-ブチルメタクリレート、i s o-ブチルメタクリレート、tert-ブチルメタクリレート及びシクロヘキシルメタクリレートからなる群から選ばれた少なくとも1種の不飽和モノマーをアクリル系重合体(B)成分の全重量中の25~99.95重量%、好ましくは30~99.95重量%含むことがフルオロオレフィン系重合体(A)との相溶性の観点から好ましい。

水酸基含有モノマーと、共重合性不飽和基含有樹脂及び/又はその他共重合可能な不飽和モノマーとの重合体は、前記①又は④と同一の方法で得ることができる。

水酸基含有重合体に5酸化燐を付加反応せしめる際、使用する水酸基含有アクリル系重合体の水酸基価および分子量に応じて、付加反応時に反応生成物をゲル化させない範囲内で適宜5酸化燐の使用量を決定しなければならない。

このようにして得られるアクリル系重合体(B)成分の数平均分子量としては耐候性、塗装作業性などの観点から 5,000 ~ 200,000 なる範囲が好

ましく、このようにして得られるアクリル系重合体(B)成分の数平均分子量としては耐候性、塗装作業性などの観点から 5,000 ~ 200,000 なる範囲が好ましい。

● アクリル系重合体(B)成分を、前記した④の方法、即ち水酸基含有ポリマーに5酸化燐を付加反応せしめて調製する方法。

前記④の方法において使用する水酸基含有モノマーとしては、前記した水酸基含有モノマーが使用できる。その使用量は 0.05 ~ 75重量%であり、好ましくは 0.05 ~ 50重量%である。

又、必要に応じて使用される共重合性不飽和基含有樹脂は、前記①又は④の調製の際に用いたものと同じのもので使用できる。その使用量は、アクリル系重合体(B)成分の全重量中の30重量%以下である。

その他の共重合可能な不飽和モノマーとしては、前記①又は④の調製の際に用いた不飽和モノマーのうち、水酸基と反応するもの以外のものが使用できる。該共重合可能な不飽和モノマーとしては、

好ましい。

以上のようにして調製された溶剤可溶型フルオロオレフィン系重合体(A)成分とアクリル系重合体(B)成分は、特定の混合比で混合される。アクリル系重合体(B)成分が 0.1 wt%未満では顔料分散性が不十分となり、70 wt%以上であると溶剤可溶型フルオロオレフィン系重合体(A)成分の長所である耐候性を生かすことが出来ない。従って、溶剤可溶型フルオロオレフィン系重合体(A)成分とアクリル系重合体(B)成分の混合比(重量比)は、(A)/(B)=30~99.9/0.1~70、特に好ましくは(A)/(B)=30~99/1~70の範囲が選ばれる。

かくして得られた溶剤可溶型フルオロオレフィン系重合体(A)成分とアクリル系重合体(B)成分の混合物に、必要に応じて硬化剤及び/又は硬化触媒を混合することができる。

本発明で使用できる硬化剤としては、ポリイソシアネート化合物、ブロックポリイソシアネート化合物、アミノプラスト等がある。

ポリイソシアネート化合物の代表例としては、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートの如き脂肪族イソシアネート類；キシレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートの如き環状脂肪族イソシアネート類；またはトリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートの如き芳香族イソシアネート類などの有機イソシアネート、あるいはこれら有機イソシアネートと、多価アルコール、低分子量ポリエステル樹脂または水などの付加物、さらには上掲した有機イソシアネート同士の重合体やイソシアネート・ビウレット体などが挙げられるが、かかる各種のポリイソシアネート化合物の代表的な市販品の例を挙げれば「バーノック D-750, -800, DN-950, -970, -980, -981 または15-455」(大日本インキ化学工業製品)、「デスモジュール L, N, HL または LL」(西ドイツ国バイエル社製品)、「タケネート D-102, -202, -110 N または -123 N」(武田

薬品工業製品)、「コロネート L, HL, EH または 203」(日本ポリウレタン工業製品)あるいは「デュラネート 24A-90EX」(旭化成工業製品)などである。

また、ブロックポリイソシアネート化合物の代表例としては、上掲した如き各種のポリイソシアネート化合物を公知慣用のブロック化剤でブロック化せしめて得られるものを指称し、かかるブロックポリイソシアネート化合物の代表的な市販品の例を挙げれば「バーノック D-550」(大日本インキ化学工業製品)、「タケネート D-815-N」(武田薬品工業製品)、「アディートール(ADDITOL) VXL-80」(ヘキスト合成製品)または「コロネート 2507」(日本ポリウレタン工業製品)などである。これらの(ブロック)ポリイソシアネート化合物のうち、前記溶剤可溶型フルオロオレフィン系重合体(A)成分との相溶性の点からは、とくに「コロネート 2507 または EH」あるいは「バーノック DN-980 または -981」の如き、分子中にイソシアヌレート環を

有する化合物の使用が望ましい。

アミノプラストの代表的なものとしてはメラミン、尿素、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、ステログアナミンまたはスピログアナミンの如きアミノ基含有化合物と、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒドまたはグリオキサールの如きアルデヒド系化合物成分とを、公知慣用の方法により反応させて得られる縮合物あるいはこれらの各縮合物をアルコール類でエーテル化せしめて得られるものなどが挙げられるが、通常、塗料用として使用されているものであれば、いずれも使用できることは勿論である。

そのうちでも、C₁~C₄なるアルコール類で部分的に、あるいは完全にエーテル化せしめたものが好ましく、かかるアミノプラストの具体例としては、ヘキサメチルエーテル化メチロールメラミン、ヘキサブチルエーテル化メチロールメラミン、メチルブチル混合エーテル化メチロールメラミン、メチルエーテル化メチロールメラミン、ブチルエーテル化メチロールメラミンまたはイソブ

チルエーテル化メチロールメラミン、あるいはそれらの縮合物などが挙げられる。

とくに、溶剤可溶型フルオロオレフィン系重合体(A)成分との相溶性の観点からはメチルエーテル化メチロールメラミンの使用が望ましい。

そして、本発明において硬化剤を使用する場合は、溶剤可溶型フルオロオレフィン系重合体(A)成分とアクリル系重合体(B)成分との混合物100重量部に対して、硬化剤1~50重量部(いずれの成分も固形分を基準として)なる範囲内が適当である。

本発明において、さらに必要に応じて硬化触媒を用いることができる。かかる硬化触媒の代表的なものとしては、硬化剤成分として(ブロック)ポリイソシアネート化合物を用いる場合、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジオクテート、ジブチル錫ジラウレート、トリエチルアミンまたはジメチルアミノエタノールなどが挙げられるし、また硬化剤としてアミノプラストを用いる場合、バタールエンスルホン酸、燐酸または燐酸のアル

キルエステル、あるいは「ベッカミン P-198」(大日本インキ化学工業製)または「ネイクア 155, 2500X, X-49-110, 5225」もしくは「3525」(アメリカ国キング社製)などで代表されるジノニルナフタレンジスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸またはそれらの有機アミンブロック化合物などが挙げられる。

また溶剤可溶型フルオロオレフィン系重合体(A)成分及び/又はアクリル系重合体(B)成分に加水分解性シリル基含有モノマーを使用した場合は、硬化触媒としてはブチルアミン、ジブチルアミン、ヘキシルアミン、トープチルアミン、エチレンジアミン、トリエチルアミン、イソホロンジアミン、イミダゾール、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムもしくはナトリウムメチラートの如き塩基性化合物；テトライソプロピルチタネート、テトラブチルチタネート、オクチル酸鉛、オクチル酸鉛、オクチル酸コバルト、オクチル酸亜鉛、オクチル酸カルシウム、ナフテン酸鉛、ナフテン酸コバルト、ジブチル錫ジ

アセテート、ジブチル錫ジオクトエート、ジブチル錫ジラウレートもしくはジブチル錫マレートの如き含金属化合物；D-トルエンスルホン酸、トリクロル酢酸、燐酸、モノアルキル燐酸、ジアルキル燐酸、β-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートの燐酸エステル、モノアルキル亜燐酸もしくはアルキル亜燐酸の如き酸性化合物などが挙げられる。

そして、これらの硬化触媒を使用する場合、その添加量は前掲の溶剤可溶型フルオロオレフィン系重合体(A)成分とアクリル系重合体(B)成分の混合物の固形分重量 100部に対して、0.01~10重量部なる範囲内が適当であり、かかる硬化触媒の添加量は主として硬化温度および硬化時間によって適宜決定される。

かくして得られる本発明になる塗料用樹脂組成物は、通常、顔料を加えて使用されるが、加えないで使用することも何等差支つかない。顔料の具体例としては、酸化チタン、亜鉛華、カーボンブラック、鉄黒、銅クロムブラック、銅・鉄・マ

ンガンブラック、黄鉛、カドミウムイエロー、オーカー、チタンイエロー、ジクロロメート、弁柄、亜鉛・鉄ブラウン、カドミウムレッド、クロムバーミリオン、マンガバイオレット、紺青、群青、コバルトブルー、クロムグリーン、酸化クロムグリーン、チタン・コバルト・ニッケル・亜鉛グリーン、ビリシアン、エメラルドグリーン、コバルトグリーン、ガオリン、ベントナイト、シリカホワイト、アルミナホワイト、石膏、白亜、沈降性炭酸カルシウム、沈降性硫酸バリウム、バライトの如き無機系の顔料、β-ナフトール系、β-オキシナフトエ酸系、ナフトールAS系、アセト酢酸アニリド系、ピラゾロン系、アセト酢酸エステル系、フタロシアニン系、アントラキノン系、イソジゴ系、ベリレン系、ベリノン系、ジオキサジン系、キナクリドン系、イソインドリノン系、金属錯塩系、フルオルビン系、キノフタロン系の如き有機系の顔料、金粉末、銀粉末、真ちゅう粉末、アルミニウム粉末または銅粉末の如き金属粉末、鱗片状雲母に酸化チタン処理を施したものなどが

挙げられる。

本発明組成物には、さらに必要に応じて各種樹脂類、溶剤類をはじめ流動調整剤、色分け防止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤またはシランカップリング剤などの如き公知慣用の各種添加剤を加えることができるのは無論のことである。

前記各種樹脂類の代表的なものには、ニトロセルロース、セルロースアセテートブチレートの如き繊維系樹脂、塩化ビニル・酢酸ビニル共重合樹脂、ケトン樹脂、石油樹脂、(B)成分以外のアクリル系重合体、オイルフリーアルキド樹脂、アルキド樹脂またはエポキシ樹脂などがある。

さらに、溶剤類としては前記溶剤可溶型フルオロオレフィン系重合体(A)成分を調製するさいの溶剤として前掲されたようなもの、およびそれらの混合物が使用できるが、前記硬化剤成分として(ブロック)ポリイソシアネート化合物を用いる場合には、かかる溶剤として、イソシアネート基と反応するものの使用を避けなければならないことは言うまでもない。

而して、本発明組成物はスプレー塗装、刷毛塗り、ロールコーターなどの如き公知慣用の方法により塗布され、そして前記硬化剤としてポリイソシアネート化合物を用いる場合には、室温から120℃までの温度で焼付けられ、それ以外の硬化剤を用いる場合には、60～250℃までの温度で、5秒間～40分間焼付けられて硬化塗膜を形成することができる。

(実施例)

次に本発明を参考例、実施例および比較例により更に具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に何等、限定されるものではない。なお以下において部および％は特に断りのない限りすべて重量基準である。

参考例1 (溶剤可溶型フルオロオレフィン系重合体(A)の調製例)

窒素で充分置換した1ℓのステンレス製オートクレーブにエチルビニルエーテル50g、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル50g、ビニル2,2-ジメチルプロパノエート150g、メチルイソブ

チルケトン215g、アソビスイソバロニトリル5g、tert-ブチルパーオキシオクトエート5gおよび1,2,2,6,6-ペンタメチルピペリジン3gを仕込んだ。次いでクロロトリフルオロエチレン250gを圧入し、攪拌しながら55℃で15時間反応させ、さらに85℃に昇温し4時間反応を継続して、不揮発分60%の溶剤可溶型フルオロオレフィン系重合体(A)の溶液を得た。以下、この重合体溶液をA-2と略称する。

参考例3 (溶剤可溶型フルオロオレフィン系重合体(A)の調製例)

窒素で充分置換した2ℓのステンレス製オートクレーブにメチルイソブチルケトン150gおよびn-ブタノール80g、オルトギ酸メチル20g、「パーブチルPV」(日本油脂㈱製のラジカル重合開始剤)10g、ビニルトリメトキシシラン200g、エチルビニルエーテル100g、「ベオパー9」(オランダ国シェル社製の、C₉なるアルキル基を有するカルボン酸ビニルエステル)200gを仕込んだ。次いでクロロトリフルオロエチレン400g、テトラフルオロエチレン100gを圧入し、以下参考例1と同様の方法で反応させ、不揮発分79%の溶剤可溶型フルオロオレフィン系重合体(A)の溶液を得た。以下、この重合体溶液をA-3と略称する。

チルケトン215g、アソビスイソバロニトリル5g、tert-ブチルパーオキシオクトエート5gおよび1,2,2,6,6-ペンタメチルピペリジン3gを仕込んだ。次いでクロロトリフルオロエチレン250gを圧入し、攪拌しながら55℃で15時間反応させ、さらに85℃に昇温し4時間反応を継続して、不揮発分68%の水酸基を有する。溶剤可溶型フルオロオレフィン系重合体(A)の溶液を得た。以下、この重合体溶液をA-1と略称する。

参考例2 (溶剤可溶型フルオロオレフィン系重合体(A)の調製例)

窒素で充分置換した1ℓのステンレス製オートクレーブにエチルビニルエーテル100g、ビニル2,2-ジメチルプロパノエート150g、メチルイソブチルケトン315g、アソビスイソバロニトリル3g、tert-ブチルパーオキシオクトエート5gおよび1,2,2,6,6-ペンタメチルピペリジン3gを仕込んだ。次いでクロロトリフルオロエチレン250gを圧入し、攪拌しながら55

参考例4 (アクリル系重合体(B)の調製例)

攪拌装置、温度計、N₂ガス導入管を備えた4つ口フラスコにトルエン300部、酢酸ブチル500部を仕込み80℃に昇温し、80℃でn-ブチルメタアクリレート600部、メチルメタアクリレート220部、β-トドロキシエチルメタアクリレート120部、ジメチルアミノエチルメタアクリレート50部、メタアクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート10部、トルエン200部、tert-ブチルパーオクトエート30部、アソビスイソブチロニトリル30部から成る混合物を4時間かけて滴下したのち、80℃で約15時間保持して不揮発分50%のアクリル系重合体(B)の溶液を得た。以下、この重合体溶液をB-1と略称する。

参考例5～7 (アクリル系重合体(B)の調製例)

第1表に示した不飽和モノマーを使用する以外は参考例4と同様にして、アクリル系重合体(B)の溶液を得た。それぞれの重合体溶液の不揮発分を同表に示す。

参考例 8 (アクリル系重合体 (B) の調製例)

メタクリレート 110部、トルエン 200部、ター
チルパーオクトエート30部、アソビシソブチロ
ニトリル30部から成る混合物を4時間かけて滴下
したのち、80℃で約15時間保持して、不揮発分50
%の重合体溶液を得た。次いで窒素ガスで充分置
換したオートクレーブに、この重合体溶液を1250
部、ジメチルアミン20部、トルエン20部を仕込ん
で密閉して90℃で48時間、加熱下、混合保持して
不揮発分50%のアクリル系重合体(B)の溶液を
得た。以下この重合体溶液をB-6と略称する。

参考例10〔アクリル系重合体(B)の調製例〕

ン酸70部、アソビスイソブチロニトリル10部、tert-ブチルパーオキシオクトエート10部、tert-ブチルパーオキシベンゾエート5部およびトルエン 300部からなる混合物を3時間に亘って滴下し、しかるのち同温度に15時間保持して反応を続行せしめ、不揮発分が50%の重合体を得た。次いでこの重合体溶液を100℃に降溫させ、ここにN,N'-ジメチル-1,3-プロピレンジアミン72.9部を仕込み、同温度に12時間保持して脱水閉環したのち、減圧下にトルエン100部を留去して縮合水を除き去せしめた。そのあと、n-ブタノール174部を添加して不揮発分50%のアクリル系重合体(B)の溶液を得た。以下この重合体溶液をB-5と略称する。

参考例9（アクリル系重合体（B）の調製例）

参考例 4 で使用したものと同様の 4 つ口フラスコにトルエン 300部、酢酸ブチル 500部を仕込み 80℃に昇温し、80℃で α -ブチルメタクリレート 600部、メチルメタクリレート 170部、 β -ヒドロキシエチルメタクリレート 120部、グリシジル

の重合体溶液を得た。次いで燐酸モノブチル10部とトルエン10部を加えて80℃で4時間保持しアクリル系重合体(8)の溶液を得た。以下この重合体溶液をB-7と略称する。

参考例11（不飽和基含有ポリエステル樹脂）

(C-1)の合成)

攪拌装置、温度計、反応生成水除去装置、N₂ ガス導入管を備えた4つ口フラスコにイソフタル酸 513部、無水マレイン酸19部、アジピン酸 106部、ネオペンチルグリコール 391部、トリメチロールプロパン83部、ペンタエリスリトール30部、消泡剤 0.005部を仕込んで 180℃に昇温し、同温度に2時間保持したのち、3時間かけて 220℃まで昇温し、N₂ ガス雰囲気下で酸価が9以下になるまで同温度に保持してから、不揮発分が約50%となるようにトルエン/酢酸ブチル=50/50(重量比)で、稀釈して不揮発分50.0%、粘度0、酸価 4.2、OH価67の不飽和基含有ポリエステル樹脂(C-1)を得た。

参考例12（アルキド樹脂（C-2）の合成）

脱水ヒマシ油脂肪酸 382部、無水マレイン酸5部、無水フタル酸349部、ネオペンチルグリコール 134部、トリメチロールプロパン98部、ペンタエリスリトール 100部、消泡剤 0.005部を仕込む。他は参考例11と同様に、不揮発分50.0%、粘度 η 、酸価 3.0、OH価45、油長40%の脱水ヒマシ油変性のアルキド樹脂(C-2)を得た。

参考例13(不飽和基含有アクリル系樹脂(C-3)の合成)

攪拌装置、温度計、N₂ガス導入管を備えた4つ口フラスコにトルエン 300部、酢酸ブチル 500部を仕込み、115℃に昇温し、115℃でスチレン 200部、メチルメタクリレート 300部、ブチルメタクリレート 417部、 β -ヒドロキシエチルアクリレート58部、トルエン 200部、 α -ブチルパーオクトエート30部、ジ-tert-ブチルパーオキソド5部から成る混合物を4時間かけて滴下し、約15時間、115℃に保持したのち、無水マレイン酸 25部を投入して、さらに 115℃で、酸価が約7になるまで保持して、不揮発分50.0%、粘度 η 、酸

価 7.5の不飽和基含有アクリル系樹脂(C-3)を得た。

参考例14(アクリル系重合体(B)の調製例)

参考例4で使用したのと同様の4つ口フラスコに、参考例11でえられた不飽和基含有ポリエステル樹脂(C-1) 100部、トルエン 250部、酢酸ブチル 500部および α -ブチルパーオクトエート 2部とスチレン 100部、 n -ブチルメタアクリレート 650部、 β -ヒドロキシエチルメタクリレート 100部、ジメチルアミノエチルメタクリレート 90部、メタクリロイルオキシエチルアジドホスフェート10部からなる不飽和モノマー混合物950部のうち、まず150部を仕込み80℃に昇温し1時間保持したのち、30分で90℃に昇温し90℃でモノマー混合物の残り800部、トルエン 200部、 α -ブチルパーオクトエート70部、 α -ブチルパーベンゾエート10部からなる混合物を6時間かけて滴下し、その後約15時間90℃で保持して不揮発分50%のアクリル系重合体(B)の溶液を得た。以下この重合体溶液をB-8と略称する。

参考例15(アクリル系重合体(B)の調製例)

参考例14において、不飽和基含有ポリエステル樹脂(C-1)のかわりに参考例12で得られたアルキド樹脂(C-2)を用いた以外は、同様の方法で不揮発分50%のアクリル系重合体(B)の溶液を得た。以下この重合体溶液をB-9と略称する。

参考例16(アクリル系重合体(B)の調製例)

参考例14において、不飽和基含有ポリエステル樹脂(C-1)のかわりに参考例13で得られた飽和含有アクリル系樹脂(C-3)を用いた以外は、同様の方法で不揮発分50%のアクリル系重合体(B)の溶液を得た。以下この重合体溶液をB-10と略称する。

参考例17(比較対照用アクリル系重合体(B)の調製例)

参考例4において、不飽和モノマーを以下の通りにした以外は同様の方法で比較対照用アクリル系重合体(B)の溶液をえた。以下この重合体溶液をB'-1と略称する。

n -ブチルメタアクリレート	600部
メチルメタアクリレート	280部
β -ヒドロキシエチルメタアクリレート	120部
(計)	1000部

参考例18(比較対照用アクリル系重合体(B)の調製例)

参考例4において、不飽和モノマーを以下の通りにした以外は同様の方法で比較対照用アクリル系重合体(B)の溶液をえた。以下この重合体溶液をB'-2と略称する。

ジメチルエチルアミノメタクリレート	100部
スチレン	100部
メチルメタアクリレート	350部
n -ブチルメタアクリレート	200部
β -ヒドロキシエチルメタクリレート	100部
ブチルアクリレート	90部
アクリル酸	10部
(計)	950部

(実施例及び比較例)

参考例1～18で得られた溶剤可溶型フルオロオレフィン重合体(A)、アクリル系重合体(B)を用いて第2表に示す如く所定の割合で混合し、顔料分散性の評価を行った。

まず前記所定の割合で混合したものを用いて、所定の練肉条件で練肉した後のエナメルベースの顔料の分散状態を判定した。更に所定の割合で硬化剤及び/又は硬化触媒を混合しガラス板上に流し塗りを行い、所定の条件で乾燥及び/又は硬化したのち光沢を測定した。結果を第2表に示す。

第2表より明らかなように、本発明により得られる塗料用樹脂組成物は極めて優れた顔料分散性を示す。

以下余白

第2表

		実 験													比 較 例		
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	1	2	3
例	A-1	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	100	80	80
	A-2												90				
	A-3													90			
	B-1	20										20					
	B-2		20														
	B-3			20													
	B-4				20								10	10			
	B-5					20											
	B-6						20										
	B-7							20									
	B-8								20								
	B-9									20							
	B-10										20					20	20
	B-11																
	B-12																
例	パーノック DN-960 ²¹⁾	10	10	10	10	10	10	10	10	10					10	10	10
	スミマル M-100-C ²¹⁾										25						
	コロナート 2507 ⁴⁾											12					
	Nacure 5225 ⁵⁾										1						
例	DBTDA ⁶⁾											1					
	乾燥条件	80℃20分	同左	同左	同左	同左	同左	同左	同左	同左	160℃20分	160℃20分	80℃20分	同左	同左	同左	同左
	色	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	△
	分散性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	△
例	青	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	△
	黄	90	89	88	88	90	89	95	94	93	90	88	89	90	30	30	50
	赤	90	90	89	91	91	89	94	93	93	89	90	89	90	25	25	60
	白	90	90	89	87	90	90	96	94	93	89	90	91	90	25	25	40

- 【注】 1) すべて図形分割合である
 2) 大日本インキ化学工業(株)製、ポリイソシアネート化合物
 3) 住友化学(株)製、メチルエーテル化メラミン樹脂
 4) 日本ポリウレタン工業(株)製、ブロックポリイソシアネート化合物
 5) アメリカ固キング社製の硬化触媒
 6) ジブチル錫ジアセテート
 7) 以下の条件で混練した後のエナメルベースの顔料の混練の有無、チクソ性の有無を口視で判定した。
- ・ 黒…MA-100 PWC 3%
 (三發化成工業(株)製)
 - ・ 赤…ファストゲンレッドYE PWC 10%
 (大日本インキ化学工業(株)製)
 - ・ 青…ファストゲンブルーNK PWC 10%
 (大日本インキ化学工業(株)製)
- の条件で、サンドミルにて60分間混練した。

<判定基準>

○…優秀
 △…やや不良
 ×…不良

8) 60度鏡面反射率(%)で表示した。

(発明の効果)

本発明になる塗料用樹脂組成物は、家庭用などの一般焼付け、建築物、瓦またはPCMなどのコイルコーティングなどの外装用として、あるいは自動車用、詳細には自動車のエナメル塗料、メタリックベース塗料またはクリアー塗料として、さらにはガラス、セラミックス製品の表面保護膜として適用することができ、また剥離性良好な基体の上に本組成物を塗装し乾燥せしめたのち、剥離性良好な基体から剥離してフィルム状として使用することができるが、決して上記の適用範囲にのみ限定されるものではない。また、本発明になる塗料用樹脂組成物は各種の顔料に対する混合性が優れているため、塗膜仕上がりが従前のものと比較して格段に良い塗膜を形成することができる。

THIS PAGE BLANK (USPTO)